

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-319096
(P2000-319096A)

(43) 公開日 平成12年11月21日(2000.11.21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
C 30 B 29/22	501	C 30 B 29/22	501K 4G077
C 23 C 14/28	ZAA	C 23 C 14/28	ZAA 4K029

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-123231

(22)出願日 平成11年4月28日(1999.4.28)

(71) 出願人 000005186
株式会社フジクラ
東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 木村 真理子
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内

(72) 発明者 飯島 康裕
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内

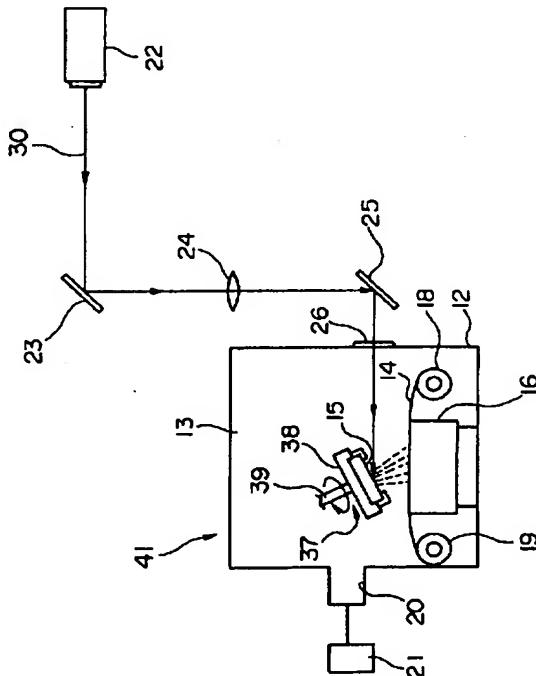
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武 (外3名)

(54) [発明の名称] 薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ターゲットが一方向だけ深く削られることを防止して、ターゲットの寿命を延ばすことができ、高特性の薄膜を長尺にわたり均一に形成できる薄膜の形成方法の提供。

【解決手段】 レーザ光をターゲットに照射して、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、基材上に前記構成粒子を堆積させることにより薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、レーザ光30の照射位置をターゲット15の表面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行うことによりレーザ光30をターゲット15に照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲット15の構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光30の走査を行う毎にターゲット15を所定角度ずつ回転させる薄膜の形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザ光をターゲットに照射して、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、基材上に前記構成粒子を堆積させることにより薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、レーザ光の照射位置を上記ターゲットの表面上で移動させるレーザ光の走査を行いながらレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにターゲットを回転させることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項2】 レーザ光をターゲットに照射して、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、基材上に前記構成粒子を堆積させることにより薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、

レーザ光の照射位置を上記ターゲットの表面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行うことによりレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光の走査を行う毎にターゲットを所定角度ずつ回転させることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記ターゲットとして方形板状のものを用いることを特徴とする請求項1又は2記載の薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記ターゲットの回転角度が180°であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記ターゲットの回転角度が90°であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記ターゲットとして、複数枚のターゲットが並べられてなるものを用いることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザ光をターゲットに照射してターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させ、基材上に該構成粒子を堆積させることにより酸化物超電導体等の薄膜を形成する薄膜の形成方法に係わり、特に、ターゲットの寿命を延ばすことができ、高特性の薄膜を長尺にわたり均一に形成できる薄膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸化物超電導体を導電体として使用するためには、テープ状などの長尺の基材上に、結晶配向性の良好な酸化物超電導体の薄膜を形成する必要があるが、一般には、金属テープ自体が多結晶体でその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、結晶配向性の良好な酸化物超電導体の薄膜を形成させることはできなかった。そこで本発明者らは、ハステロイテープなどの金属テープからなる基材1の上に結晶配向性に優れた

イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)などの多結晶中間薄膜を形成し、この多結晶中間薄膜上に、酸化物超電導体の中でも臨界温度が約90Kであり、液体窒素(77K)中で用いることができる安定性に優れた $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 系の酸化物超電導体の薄膜を形成することで超電導特性の優れた酸化物超電導体を製造する試みが行なわれており、本発明者らは先に、特願平3-126836号、特願平3-126837号、特願平3-205551号、特願平4-13443号、特願平4-293464号などにおいて特許出願を行なっている。

【0003】 これらの特許出願に記載された技術においては、 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 系の酸化物超電導体の薄膜を形成するために、レーザ蒸着法による薄膜の形成方法が採用されている。図12は、従来のレーザ蒸着法により酸化物超電導体の薄膜を形成するためのレーザ蒸着装置の一例を示す。この例のレーザ蒸着装置11は、処理容器12を有し、この処理容器12の内部の蒸着処理室13に、薄膜積層体14と、ターゲット15とを設置できるようになっている。即ち、蒸着処理室13の底部には基台16が設けられ、この基台16の上面に基材上に多結晶中間薄膜を形成してなる薄膜積層体14を設置できるようになっているとともに、基台16の斜め上方に支持ホルダ17によって支持された酸化物超電導体のターゲット15が設けられている。また、図中符号18は薄膜積層体14の送出装置、19は薄膜積層体14の巻取装置を示す。

【0004】 また、処理容器12は、排気孔20を介して真空排気装置21に接続されて蒸着処理室13を所定の圧力に減圧できるようになっている。ターゲット15としては、成膜しようとする酸化物超電導体の組成と同等か近似する組成のものであって、酸化物超電導体の焼結体等が用いられている。また、ターゲット15の形状としては、図13に示すような円形状のものや、あるいは図14に示すような方形(図面では長方形)のものが用いられていた。このターゲット15は、後述するレーザ光30が所定の角度で照射されて、このレーザ光30によって叩き出されるターゲット15の構成粒子が薄膜積層体14上に均一に堆積できるように所定の角度で傾斜した状態で設けられている。基台16は加熱ヒーターを内蔵したもので、薄膜積層体14を必要に応じて加熱できるようになっている。一方、処理容器12の側方には、レーザ発光装置22と第1反射鏡23と集光レンズ24と第2反射鏡25とが設けられ、レーザ発光装置22が発生させたレーザ光30を処理容器12の側壁に取り付けられた透明窓26を介してターゲット15に集光照射できるようになっている。

【0005】 上述のような構成のレーザ蒸着装置11を用いて薄膜積層体14上に $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の酸化物超電導体の薄膜を成膜するには、薄膜積層体14をこの多結晶中間薄膜側を上にして基台16上に設置し、酸化物

超電導体のターゲット15として $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ のターゲットを設置し、蒸着処理室13を真空排気装置21で減圧する。ついで、送出装置18から薄膜積層体14を送り出しつつ、エキシマレーザ等のレーザ光30の照射位置を酸化物超電導体のターゲット15の表面上で移動させることで走査しながら、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、多結晶中間薄膜上に上記構成粒子を堆積させる。多結晶中間薄膜は、その結晶粒が予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向するようにイオンビームアシスト法により形成されているので、酸化物超電導体の薄膜の結晶のc軸とa軸とb軸も多結晶中間薄膜の結晶に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これにより結晶配向性を制御した $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の酸化物超電導体の薄膜が得られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のレーザ蒸着法による薄膜の形成方法においては、以下のようにターゲット15表面に照射するレーザ光30の照射位置を移動させている。ターゲット15が図13に示したような円形状である場合には、レーザ光30をターゲット15の円周15aに沿って、徐々にターゲット15aの中心に向けて回転するように移動させる。このようにするとレーザ光30の往路の軌跡は図13の一点鎖線で示されるような軌跡31となる。そして、レーザ光30がターゲット15の中心に到達したならば、上記往路と同じ経路を逆方向に移動させると、レーザ光30は徐々にターゲット15の外方にに向けて回転するように移動する。さらに、上述のようにレーザ光30をターゲット15の円周15a側から中心、中心から円周15側に向けて回転するように移動させる動作を複数回繰り返す。従って、ターゲット15が円形状である場合には、レーザ光30は、ターゲット15上の軌跡31で示されるような同一のスパイラル状の経路に沿って複数回往復移動していることになる。

【0007】ターゲット15が図14に示したような方形である場合には、レーザ光30をターゲット15のコーナA近傍からスタートさせ、短辺15bに沿って移動(X移動)させ、次にターゲット15の長辺15cに沿ってわずかに移動(Y移動)させる動作を繰り返す移動方法(X-Y移動方法)によりコーナAに隣接するコーナD近傍まで到達させる。このようにするとレーザ光30の往路の軌跡は、図14の一点鎖線で示されるような軌跡32となる。そして、レーザ光30がコーナD近傍まで到達したならば、上記往路と同じ経路を逆方向に移動させる。さらに、上述のようにレーザ光30をターゲット15の一つのコーナA近傍からこれと隣接するコーナD近傍までと、コーナD近傍からこれと隣接するコーナAまでXY移動させる動作を複数回繰り返す。従って、ターゲット15が方形である場合には、レーザ光30は、ターゲット15上の軌跡32で示されるような

同一のミアンダ状の経路に沿って複数回往復移動することになる。

【0008】しかしながら従来の薄膜の形成方法においては、上述のようにレーザ光30をターゲット15の表面上の同一経路に沿って往復移動させることにより走査するため、長時間成膜を行うと、ターゲット15から叩き出された構成粒子の飛行する方向が偏ってしまい構成粒子を薄膜積層体14上に均一に堆積させることができず、得られる薄膜の厚みや膜質や結晶配向性にバラツキが生じてしまい、臨界電流密度等の超電導特性が低下してしまう。それは、ターゲット15に対して斜め方向からレーザ光30を照射しているため、レーザ光30を繰り返し照射すると、ターゲット15表面が一方向だけ深く削られてしまい、図15に示すような底部に凹凸を有する溝33ができてしまう。このように一方向だけ深く削られたターゲット15にレーザ光30を照射すると、先に述べたようにターゲット15が所定の角度で傾斜して配置されても、レーザ光30は溝33内の凹凸部分にあたって偏心してしまうため、偏心したレーザ光30により叩き出された構成粒子は薄膜積層体14上に均一に堆積しない。従って、従来のレーザ蒸着法による薄膜の形成方法では、上述のようなレーザ光の偏心が起こることにより、超電導特性が優れた酸化物超電導体の薄膜を長尺にわたり均一に形成できないという問題があった。また、レーザ光の偏心が起こると、未だ酸化物超電導体の焼結体が残存していても、ターゲットは寿命となり、ターゲットを有効に利用できないという課題があった。

【0009】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、ターゲットが一方向だけ深く削られることを防止して、ターゲットの寿命を延ばすことができ、高特性の薄膜を長尺にわたり均一に形成できる薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、以下の構成を採用した。請求項1記載の薄膜の形成方法は、レーザ光をターゲットに照射して、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、基材上に前記構成粒子を堆積させることにより薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、レーザ光の照射位置を上記ターゲットの表面上で移動させるレーザ光の走査を行なながらレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにターゲットを回転させることを特徴とする。

【0011】また、請求項2記載の薄膜の形成方法は、レーザ光をターゲットに照射して、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、基材上に前記構成粒子を堆積させることにより薄膜を形成する薄膜の形成方法であって、レーザ光の照射位置を上記ターゲットの表

面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行うことによりレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光の走査を行う毎にターゲットを所定角度ずつ回転させることを特徴とする。

【0012】また、請求項3記載の薄膜の形成方法は、請求項1又は2記載の薄膜の形成方法において、上記ターゲットとして方形板状のものを用いることを特徴とする。また、請求項4記載の薄膜の形成方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の形成方法において、上記ターゲットの回転角度が180°であることを特徴とする。また、請求項5記載の薄膜の形成方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の薄膜の形成方法において、ターゲットの回転角度が90°であることを特徴とする。また、請求項6記載の薄膜の形成方法は、請求項1乃至5のいずれかに記載の薄膜の形成方法において、上記ターゲットとして、複数枚のターゲットが並べられてなるものを用いることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、以下に述べる実施の形態では、本発明を酸化物超電導体の薄膜の形成方法に適用した場合について説明する。図1は、本実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法により得られた酸化物超電導体を示す斜視断面図である。この酸化物超電導体4は、薄膜積層体14上に酸化物超電導体の薄膜3を形成してなるものである。薄膜積層体14は、ハステロイ等の金属テープ状の基材1上にイオンビームアシストスパッタリング法等によってYSZの多結晶中間薄膜2を形成してなるものである。

【0014】基材1の構成材料としては、ステンレス鋼、銅、または、ハステロイなどのニッケル合金などの合金各種金属材料から適宜選択される長尺の金属テープを用いることができる。この基材1の厚みは、0.01~0.5mm、好ましくは0.02~0.15mmとされる。基材1の厚みが0.5mm以上では、後述する酸化物超電導体の薄膜3の膜厚に比べて厚く、オーバーオール（酸化物超電導体全断面積）あたりの臨界電流密度としては低下してしまう。一方、基材1の厚みが0.01mm未満では、著しく基材1の強度が低下し、酸化物超電導体4の補強効果を消失してしまう。

【0015】多結晶中間薄膜2は、立方晶系の結晶構造を有する結晶の集合した微細な結晶粒が多数相互に結晶粒界を介して接合一体化されてなるものであり、各結晶粒の結晶軸のc軸は基材1の上面（成膜面）に対してほぼ直角に向けられ、各結晶粒の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。多結晶中間薄膜2の厚みは、0.1~1.0μmとされる。多結晶中間薄膜2の厚みを1.0μmを超えて厚くしてもやはや効果の増大は期待できず、経

済的にも不利となる。一方、多結晶中間薄膜2の厚みが0.1μm未満であると、薄すぎて酸化物超電導体の薄膜3を十分支持できない恐れがある。この多結晶中間薄膜2の構成材料としてはYSZの他に、MgO、SrTiO₃等を用いることができる。

【0016】酸化物超電導体の薄膜3は、Y₁Ba₂Cu₃O_x、Y₂Ba₄Cu₈O_x、Y₃Ba₃Cu₆O_xなる組成、(Bi,Pb)₂Ca₂Sr₂Cu₃O_x、(Bi,Pb)₂Ca₂Sr₃Cu₄O_xなる組成、あるいはTl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_x、Tl₁Ba₂Ca₂Cu₄O_xなる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体からなるものである。この薄膜3の厚みは、0.5~5μm程度で、かつ均一な厚みとなっている。また、薄膜3の膜質は均一となっており、薄膜3の結晶のc軸とa軸とb軸も多結晶中間薄膜2の結晶に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化しており、結晶配向性が優れたものとなっている。

【0017】図2は、図1に示した酸化物超電導体の薄膜3を形成するためのレーザ蒸着装置の一例を示す図である。この例のレーザ蒸着装置41が、図12に示した従来の酸化物超電導体の薄膜3の形成方法に用いられるレーザ蒸着装置11と異なるところは、酸化物超電導体のターゲット15を支持する支持ホルダとして図2に示すような支持ホルダ37が備えられた点である。

【0018】支持ホルダ37に取り付けられるターゲット15としては、形成しようとする酸化物超電導体の薄膜3と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体あるいは酸化物超電導体などの板体からなっている。従って、酸化物超電導体のターゲット15は、Y₁Ba₂Cu₃O_x、Y₂Ba₄Cu₈O_x、Y₃Ba₃Cu₆O_xなる組成、(Bi,Pb)₂Ca₂Sr₂Cu₃O_x、(Bi,Pb)₂Ca₂Sr₃Cu₄O_xなる組成、あるいはTl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_x、Tl₁Ba₂Ca₂Cu₄O_xなる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体の薄膜3を形成するために使用するので、これと同一の組成が近似した組成のものを用いることが好ましい。また、ターゲット15の形状としては、長方形板状や正方形板状などの方形板状のものが用いられる。レーザ発光装置22としては、ターゲット15から構成粒子を叩き出すことができるレーザ光30を発生するものであれば、YAGレーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザなどのいずれのものを用いても良い。

【0019】レーザの照射出力の調整は、レーザ発光装置22に電力を供給する増幅装置（図示せず）の出力を調整することにより行うことができる。また、レーザの照射周波数は、1秒間当たりに間欠的に発振されるレーザのパルスの数を示すものであり、この調整は、レーザ発光装置22に電力を一定の周波数をもって間欠的に供給するか、レーザ光が通過する経路のどこかに、回転セ

クタ等の機械的シャッタを設け、この機械的シャッタを一定の周波数をもって作動させることにより、調整することができる。

【0020】支持ホルダ37は、ターゲット15を支持する支持部38と、該支持部38の底部に取り付けられたホルダ回転用シャフト39と、該ホルダ回転用シャフト39の端部に設けられたシャフト駆動源（図示略）から概略構成されてなるものである。この支持ホルダ37は、上記シャフト駆動源の作動により、シャフト39が回転して支持部38が回転するようになっているので、この支持部38に支持されたターゲット15も支持部38の回転と共に回転するようになっている。従って、このような構成の支持ホルダ37によれば、レーザ光30の照射位置をターゲット1の表面上で移動させるレーザ光の走査を行なながらレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、上記シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39の回転角度を調整することにより、ターゲット15の回転角度を調整し、異なる方向のターゲット15の構成粒子が叩き出されるようにすることが可能である。

【0021】次に、図2に示したレーザ蒸着装置41を用いて薄膜積層体14の上に $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の酸化物超電導体の薄膜3を形成する方法の第一の実施形態について説明する。YSZの多結晶中間薄膜2が形成された薄膜積層体14をこの多結晶中間薄膜2側を上にして基台16上に設置し、酸化物超電導体のターゲット15として $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ からなる長方形板状のターゲットを支持ホルダ37の支持部38に取り付け、蒸着処理室13を真空排気装置21で減圧する。ここで必要に応じて蒸着処理室13に酸素ガスを導入して蒸着処理室13を酸素雰囲気としても良い。また、基台16の加熱ヒータを作動させて薄膜積層体14を所望の温度に加熱しても良い。

【0022】送出装置18から薄膜積層体14を送り出しつつ、レーザ発光装置22からレーザ光30を発生させ、レーザ光30の照射位置をターゲット15の表面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行う際、各回の走査が終了する毎に、上記シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を180°ずつ回転させることによりターゲット15を180°ずつ回転させて、異なる方向のターゲット15の構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにして、多結晶中間薄膜2の表面にターゲット15の構成粒子を堆積させる。

【0023】ここでのレーザ光の走査について以下に詳説する。第一回目のレーザ光の走査は、図3に示すようにレーザ光30をターゲット15のコーナA近傍からスタートさせ、短辺15bに沿って移動（X移動）させ、次にターゲット15の長辺15cに沿ってわずかに移動（Y移動）させる動作を繰り返す移動方法（X-Y移動方法）によりコーナAに隣接するコーナD近傍まで到達

させると、第一回目のレーザ光の走査が終了する。このようにするとレーザ光30の往路の軌跡は、図3の一点鎖線で示されるような軌跡4-2となる。第一回目のレーザ光の走査の終了後のターゲット15の表面は、一方向だけ削られた状態となっている。

【0024】第一回目のレーザ光の走査が終了したならば、シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を180°回転させることによりターゲット15を180°回転させる。この後、図4に示すようにレーザ光30をターゲット15のコーナB近傍からスタートさせ、短辺15bに沿って移動（X移動）させ、次にターゲット15の長辺15cに沿ってわずかに移動（Y移動）させる動作を繰り返す移動方法（X-Y移動方法）によりコーナBに隣接するコーナC近傍まで到達させると、第二回目のレーザ光の走査が終了する。このようにするとレーザ光30の復路の軌跡は、図4の一点鎖線で示されるような軌跡4-3となる。第二回目のレーザ光の走査により削られるターゲット15の表面の方向は、上記第一回目のレーザ光の走査により削られる方向と異なる方向である。

【0025】ターゲット15にレーザ光を照射する際の走査速度は2~20mm/秒の範囲であることが好ましい。走査速度が2mm/秒以下であると、ターゲットが受けるレーザ光の熱エネルギーが大きくなり、ターゲットの局部的な温度上昇による割れが発生するので好ましくない。走査速度が20mm/秒以上であると、ターゲットからの構成粒子の叩き出し若しくは蒸発を充分に行えず、酸化物超電導体の薄膜の形成速度が低下してしまうので効率的でない。

【0026】また、上述の走査速度の範囲でターゲットにレーザ光を照射する場合には、レーザ光の照射エネルギーが200~400mJの範囲であることが必要である。レーザ光の照射エネルギーが200mJ以下であると、走査速度を2mm/秒としても、ターゲットに与える熱エネルギーが小さすぎて、ターゲットの構成粒子を十分に叩き出し若しくは蒸発させることができないので、酸化物超電導体の薄膜の形成速度が低下してしまい効率的でない。レーザ光の出力が400mJ以上であると、走査速度を20mm/秒としても、ターゲットに与えるエネルギーが大きすぎて、ターゲットに割れが生じてしまうので好ましくない。

【0027】更に、レーザ光の照射周波数が10~200Hzの範囲であることが必要である。レーザ光の照射周波数が10Hz以下であると、照射出力を400mJとし、走査速度を2mm/秒としても、ターゲットに与えるエネルギーが小さすぎて、ターゲットの構成粒子を十分に叩き出すことができないので、酸化物超電導体の薄膜の形成速度が低下してしまい効率的でない。レーザ光の照射周波数が200Hzより大きいと、照射出力を200mJとし、走査速度を20mm/秒としても、タ

ターゲットに与えるエネルギーが大きすぎて、ターゲットに割れが生じてしまうので好ましくない。

【0028】上述のようにレーザ光30の走査を行う毎にターゲットを180°ずつ回転させることにより、ターゲット15の表面が一方で深く削られるのを防止でき、レーザ光30の偏心を防止でき、ターゲット15から叩き出された構成粒子の飛行する方向が偏ることがなく、上記構成粒子を薄膜積層体14上に均一に堆積させることができる。

【0029】多結晶中間薄膜2は、その結晶粒が予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向するようにイオンビームアシスト法により形成されているので、上記のようにターゲット15から叩き出された構成粒子が飛行方向が偏ることなく飛行して、多結晶中間薄膜2上に均一に堆積すると、酸化物超電導体の薄膜3の結晶のc軸とa軸とb軸も多結晶中間薄膜2の結晶に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これにより膜厚が均一で、かつ結晶配向性の優れた $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の酸化物超電導体の薄膜3が得られる。なお、成膜後に必要に応じて酸化物超電導体の薄膜3の結晶構造を整えるための熱処理を施しても良い。

【0030】第一の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法は、レーザ光30の照射位置をターゲット15の表面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行うことによりレーザ光30をターゲット15に照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲット15の構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光30の走査を行う毎にターゲットを180°ずつ回転させることにより、長時間成膜しても、ターゲット15の表面が一方で深く削られることがなく、レーザ光を同一経路を往復させる従来の薄膜の形成方法に比べてターゲット15の表面が平滑で、レーザ光30の偏心を防止でき、ターゲット15から叩き出された構成粒子の飛行する方向が偏ることがなく、上記構成粒子を薄膜積層体14上に均一に堆積させることができる。このような第一の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法によれば、ターゲット15の構成粒子を薄膜積層体14上に均一に堆積させることができるので、膜厚および膜質が均一で、結晶配向性が優れた酸化物超電導体の薄膜3を長尺に亘って均一に形成でき、従って、臨界電流密度等の超電導特性にバラツキがない長尺の酸化物超電導体4を提供できる。

【0031】また、第一の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法によれば、長時間成膜しても、ターゲット15の表面が一方で深く削られることがなく、表面が平滑であるので、レーザ光の偏心を防止できるので、レーザ光を同一経路を往復させる従来の薄膜の形成方法に比べてターゲット15の寿命を約10倍以上延ばすことができ、ターゲットを有効に利用できる。

【0032】次に、図2に示したレーザ蒸着装置41を

用いて薄膜積層体14の上に $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ の酸化物超電導体の薄膜3を形成する方法の第二の実施形態について説明する。第二の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法が、第一の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法と異なるところは、ターゲット15として正方形板状のものを用いることと、レーザ光の走査を複数回行う際、各回の走査が終了する毎に、上記シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を90°ずつ回転させることによりターゲット15を90°ずつ回転させて、異なる方向のターゲット15の構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにして、多結晶中間薄膜2の表面にターゲット15の構成粒子を堆積させる点である。

【0033】ここでのレーザ光の走査について以下に詳説する。第一回目のレーザ光の走査は、図5に示すようにレーザ光30をターゲット15のコーナA近傍からスタートさせ、辺15dに沿って移動(X移動)させ、次にターゲット15の辺15eに沿ってわずかに移動(Y移動)させる動作を繰り返す移動方法(X-Y移動方法)によりコーナAに隣接するコーナD近傍まで到達させると、第一回目のレーザ光の走査が終了する。このようにするとレーザ光30の軌跡は、図5の一点鎖線で示されるような軌跡52となる。第一回目のレーザ光の走査の終了後のターゲット15の表面は、一方で深く削られた状態となっている。

【0034】第一回目のレーザ光の走査が終了したならば、シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を時計回りに90°回転させることによりターゲット15を時計回りに90°回転させる。この後、図6に示すようにレーザ光30をターゲット15のコーナD近傍からスタートさせ、辺15eに沿って移動(X移動)させ、次にターゲット15の辺15dに沿ってわずかに移動(Y移動)させる動作を繰り返す移動方法(X-Y移動方法)によりコーナDに隣接するコーナC近傍まで到達させると、第二回目のレーザ光の走査が終了する。このようにするとレーザ光30の軌跡は、図6の一点鎖線で示されるような軌跡53となる。第二回目のレーザ光の走査により削られるターゲット15の表面の方向は、上記第一回目のレーザ光の走査により削られる方向と異なる方向である。

【0035】第二回目のレーザ光の走査が終了したならば、シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を時計回りに90°回転させることによりターゲット15を時計回りに90°回転させる。この後、図7に示すようにレーザ光30をターゲット15のコーナC近傍からスタートさせ、辺15dに沿って移動(X移動)させ、次にターゲット15の辺15eに沿ってわずかに移動(Y移動)させる動作を繰り返す移動方法(X-Y移動方法)によりコーナCに隣接するコーナB近傍まで到達させると、第三回目のレーザ光の走査が終了する。このようにするとレーザ光30の軌跡は、図7の一点鎖線で

示されるような軌跡54となる。第三回目のレーザ光の走査により削られるターゲット15の表面の方向は、上記第一回目及び第二回目のレーザ光の走査により削られる方向と異なる方向である。

【0036】第三回目のレーザ光の走査が終了したならば、シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を時計回りに90°回転させることによりターゲット15を時計回りに90°回転させる。この後、図8に示すようにレーザ光30をターゲット15のコーナB近傍からスタートさせ、辺15eに沿って移動(X移動)させ、次にターゲット15の辺15dに沿ってわずかに移動(Y移動)させる動作を繰り返す移動方法(X-Y移動方法)によりコーナBに隣接するコーナA近傍まで到達させると、第四回目のレーザ光の走査が終了する。このようにするとレーザ光30の軌跡は、図8の一点鎖線で示されるような軌跡55となる。第四回目のレーザ光の走査により削られるターゲット15の表面の方向は、上記第一回目乃至第三回目のレーザ光の走査により削られる方向と異なる方向である。

【0037】第四回目のレーザ光の走査が終了したならば、シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフト39を時計回りに90°回転させることによりターゲット15を時計回りに90°回転させると、ターゲット15のコーナAは、図5に示したような基の位置に戻るので、第一回目のレーザ光の走査と同様に走査すると、第五回目のレーザ光の走査によるレーザ光の軌跡は、図5に示した軌跡52と同様の軌跡となる。第五回目のレーザ光の走査により削られるターゲット15の表面の方向は、上記第一回目のレーザ光の走査により削られる方向と同じ方向である。

【0038】第二の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法は、レーザ光30の照射位置をターゲット15の表面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行うことによりレーザ光30をターゲット15に照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲット15の構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光30の走査を行う毎にターゲットを90°ずつ回転させることにより、ターゲット15が一方向だけ深く削られることを防止でき、レーザ光を同一経路を往復させる従来の薄膜の形成方法に比べてターゲット15の寿命を約10倍以上延ばすことができ、高特性の酸化物超電導体の薄膜3を長尺にわたり均一に形成できる。

【0039】次に、図2に示したレーザ蒸着装置41を用いて薄膜積層体14の上に $Y_1B_{a_2}C_{u_3}O_x$ の酸化物超電導体の薄膜3を形成する方法の第三の実施形態について説明する。第三の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法が、第二の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法と異なるところは、ターゲットとして図9に示すように正方形板状のターゲット15を複数枚並べたターゲット65を用い、このようなターゲット65全

体を一つの支持ホルダ37の支持部38に固定し、レーザ光30の走査を行う毎にターゲット65を90°ずつ回転させる点である。図9中、符号75は、ターゲット65に第一回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡である。第三の実施形態の酸化物超電導体の薄膜3の形成方法によれば、正方形板状のターゲット15を用いているので、円板状のターゲットを用いる場合と異なり、複数枚並べて成膜することができる。正方形板状のターゲット15を複数枚並べたターゲット65を用い、異なる方向のターゲット65の構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光30の走査を行う毎にターゲット65を90°ずつ回転させることにより、第二の実施形態の薄膜3と同様の作用効果を奏するうえ、より長時間の成膜を行うことができる。

【0040】なお、上記の実施の形態では、本発明を酸化物超電導体の薄膜の形成方法に適用した場合について説明したが、必ずしもこれに限られず、ターゲットにレーザ光を照射して、ターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させて、基材上に上記構成粒子を堆積させて薄膜を形成する方法であれば適用可能である。

【0041】

【実施例】(実施例) 図2に示すレーザ蒸着装置を用い、ハステロイテープの表面に厚さ0.7μmのYSZ多結晶中間薄膜を形成した薄膜積層体をこの多結晶中間薄膜側を上にして基台上に設置し、ターゲットとして $Y_1B_{a_2}C_{u_3}O_x$ 系の長方形板状のターゲットを支持ホルダの支持部に取り付け、蒸着処理室を真空排気装置で減圧した。送出装置から上記薄膜積層体を送り出しつつ、レーザ発光装置からレーザ光を発生させ、レーザ光の照射位置をターゲットの表面上でX-Y移動させるレーザ光の走査を2回行う際、各回の走査が終了する毎に、上記シャフト駆動源によりホルダ回転用シャフトを180°ずつ回転させることにより上記ターゲットを180°ずつ回転させて、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにして、上記多結晶中間薄膜の表面にターゲットの構成粒子を堆積させて、厚さ1μmの $Y_1B_{a_2}C_{u_3}O_x$ の薄膜を形成し、酸化物超電導体を得た。なお、レーザ光をターゲットに照射する際のレーザ光の走査速度を2mm/秒、レーザ光の照射エネルギーを200mJ、照射周波数を100Hzとした。

【0042】(比較例) レーザ光の照射位置をターゲットの表面上で移動させるレーザ光の走査を2回行う際、ターゲットを回転させることなく、同一の経路に沿ってレーザ光を往復移動させた以外は上記実施例と同様にして多結晶中間薄膜の表面にターゲットの構成粒子を堆積させて、厚さ1μmの $Y_1B_{a_2}C_{u_3}O_x$ の薄膜を形成し、酸化物超電導体を得た。

【0043】上記実施例と比較例で使用後のターゲットの表面の組織の状態をマイクロスコープにより観察し

た。その結果を図10～図11に示す。図10は、実施例で使用後のターゲット材料の表面の組織の状態を示すマイクロスコープ写真である。図11は、比較例で使用後のターゲット材料の表面の組織の状態を示すマイクロスコープ写真である。図10～図11から明らかのように比較例で使用後のターゲットは、一方向だけ深く削れて表面が鱗状になっているが、実施例で使用後のターゲットの表面は、一方向だけでなく、異なる方向も削られており、比較例で使用後のターゲットと比べて平滑である。

ことがわかる。また、実施例と比較例において薄膜の成膜時間と、各成膜時間で得られる酸化物超電導導体の超電導特性との関係について調べた。ここでの超電導特性は、得られた酸化物超電導導体を液体窒素で冷却しつつ、77K、0Tの条件での臨界電流密度を測定した。結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

	成膜時間(分)	臨界電流密度(A/cm ²)
比較例	10	2.0×10^6
	100	1.2×10^6
	1000	1.0×10^6
	2000	8.7×10^4
実施例	10	2.2×10^6
	100	2.1×10^6
	1000	2.1×10^6
	2000	2.0×10^6

【0045】表1に示した結果から比較例の薄膜の形成方法では、成膜時間が長くなると、得られる酸化物超電導導体の臨界電流密度の低下の割合が大きくなっている。これに対して実施例の薄膜の形成方法では、成膜時間が長くなっても得られる酸化物超電導導体の臨界電流密度は殆ど低下しておらず、しかも、比較例で得られたものに比べて優れた臨界電流密度が得られていることがわかる。

【0046】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明の薄膜の形成方法によれば、レーザ光の照射位置を上記ターゲットの表面上で移動させるレーザ光の走査を行いながらレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにターゲットを回転させることにより、ターゲットが一方向だけ深く削られることを防止して、ターゲットの寿命を延ばすことができ、高特性の薄膜を長尺にわたり均一に形成できる。また、本発明の薄膜の形成方法によれば、レーザ光の照射位置を上記ターゲットの表面上で移動させるレーザ光の走査を複数回行うことによりレーザ光をターゲットに照射してレーザ蒸着する際に、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光の走査を行う毎にターゲットを所定角度ずつ回転させることにより、ターゲットが一方向だけ深く削られることを防止して、ターゲットの寿命を延ばすことができ、高特性の薄膜を長尺にわたり均一に形成できる。

【0047】さらに、本発明の薄膜の形成方法において、ターゲットとして方形板状のものを用いることによ

り、円板状のターゲットを用いる場合と異なり、複数枚並べて成膜することができる。そして、正方形板状のターゲットを複数枚並べた構成したターゲットを用い、異なる方向のターゲットの構成粒子が叩き出されるか蒸発されるようにレーザ光の走査を行う毎にターゲットを回転させることにより、ターゲットが一方向だけ深く削られることを防止して、ターゲットの寿命を延ばすことができ、高特性の薄膜を長尺にわたり均一に形成できるうえ、より長時間の成膜を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態の酸化物超電導導体の薄膜の形成方法により得られた酸化物超電導導体を示す斜視断面図である。

【図2】 本発明の薄膜の形成方法の実施に好適に用いられるレーザ蒸着装置の概略構成を示す図である。

【図3】 本発明の第一の実施形態の酸化物超電導導体の薄膜の形成方法において用いられるターゲットと、該ターゲットに第一回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図4】 本発明の第一の実施形態の酸化物超電導導体の薄膜の形成方法において、第一回目のレーザ光の走査後に180°回転させたターゲットと、該ターゲットに第二回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図5】 本発明の第二の実施形態の酸化物超電導導体の薄膜の形成方法において用いられるターゲットと、該ターゲットに第一回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図6】 本発明の第二の実施形態の酸化物超電導導体の

薄膜の形成方法において、第一回目のレーザ光の走査後に 90° 回転させたターゲットと、該ターゲットに第二回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図7】本発明の第二の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法において、第二回目のレーザ光の走査後に90°回転させたターゲットと、該ターゲットに第三回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図8】 本発明の第二の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法において、第三回目のレーザ光の走査後に90°回転させたターゲットと、該ターゲットに第四回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図9】 本発明の第三の実施形態の酸化物超電導体の薄膜の形成方法において用いられるターゲットと、該ターゲットに第一回目のレーザ光の走査を行ったときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図10】 実施例で使用後のターゲット材料の表面の

組織の状態を示すマイクロスコープ写真である。

【図11】 比較例で使用後のターゲット材料の表面の組織の状態を示すマイクロスコープ写真である。

【図12】従来の薄膜の形成方法により酸化物超電導体の薄膜を形成するためのレーザ蒸着装置の概略構成を示す図である。

【図13】 図12に示したレーザ蒸着装置に備えられた円形のターゲットと、該ターゲットにレーザ光を照射したときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

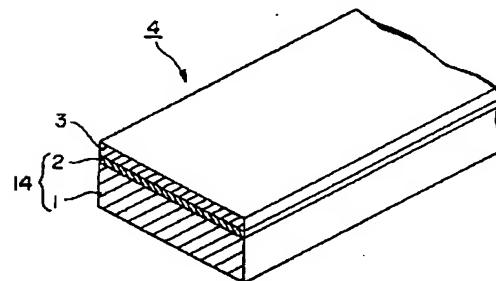
【図14】図12に示したレーザ蒸着装置に備えられた方形のターゲットと、該ターゲットにレーザ光を照射したときのレーザ光の軌跡を示す平面図である。

【図15】従来の薄膜の形成方法によりレーザ光をターゲットに繰り返し照射したときのターゲット表面が一方向だけ深く削られた状態を示す断面図である。

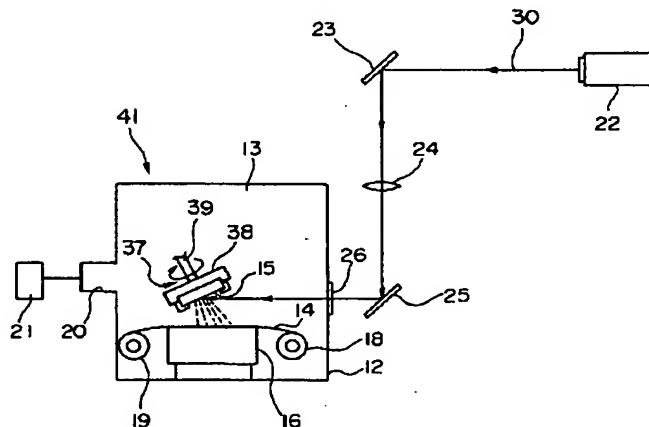
【符号の説明】

1…基材、3…薄膜、15…ターゲット、30…レーザ光、37…支持ホルダ、38…支持部、39…ホルダ回転用シャフト、65…ターゲット。

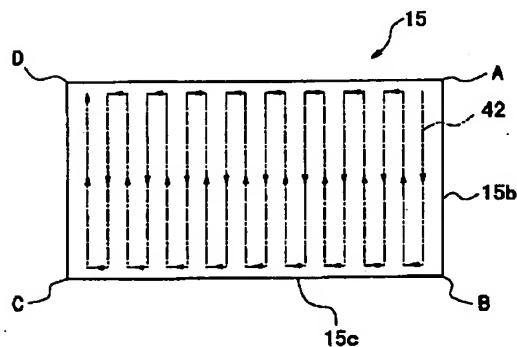
〔四〕



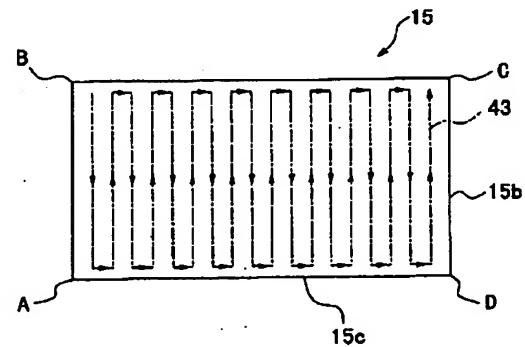
【図2】



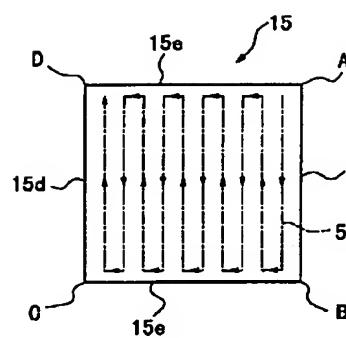
〔図3〕



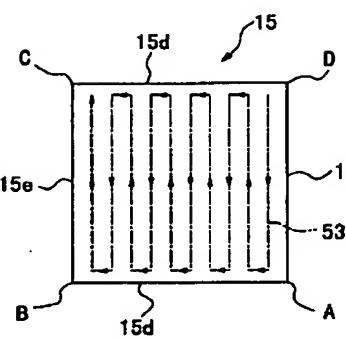
【図4】



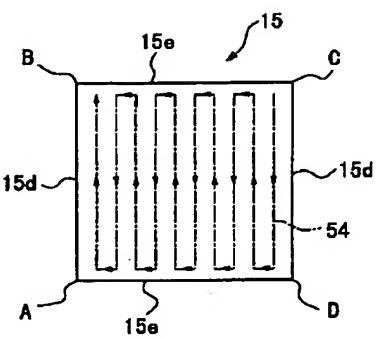
【図5】



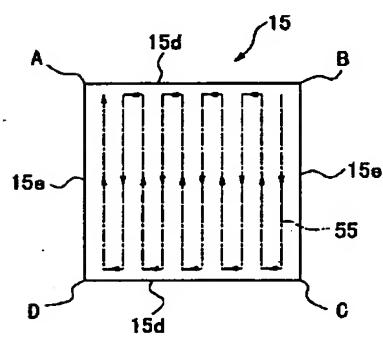
【図6】



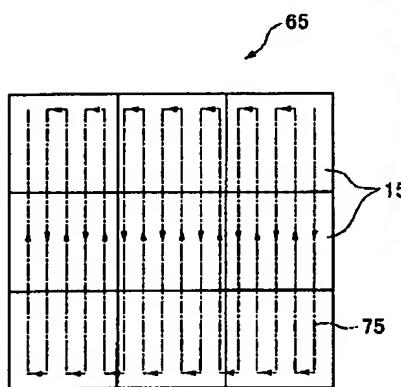
【図7】



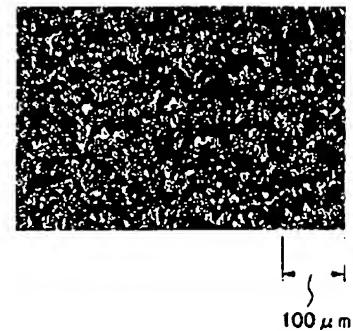
【図8】



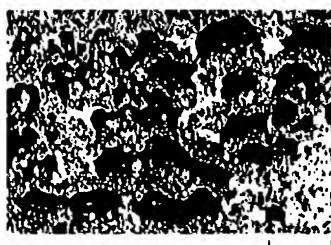
【図9】



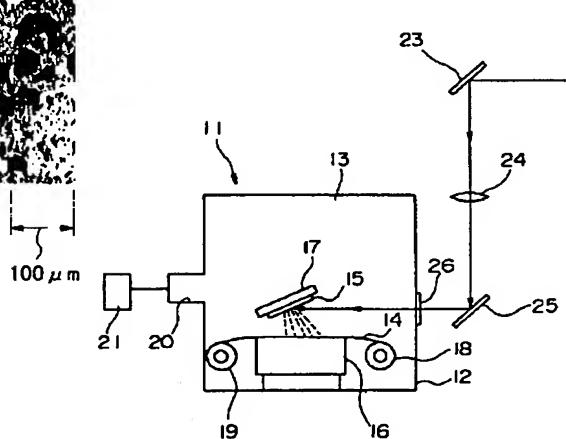
【図10】



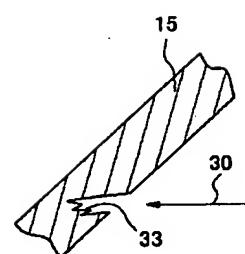
【図11】



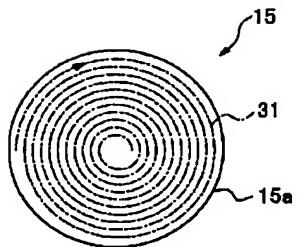
【図12】



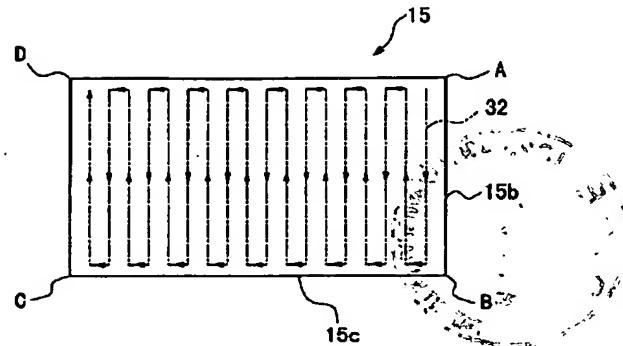
【図15】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 定方 伸行
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 斎藤 隆
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内
Fターム(参考) 4G077 AA03 BC53 DA03 DA11
4K029 AA02 AA25 BA50 BB02 BB08
BC04 CA01 DB05 DB20 DC01
DC05 DC12 DC16 DC26